

**Nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, et son utilisation dans le domaine de la construction et plus particulièrement dans les systèmes d'isolation thermique extérieure**

La présente invention concerne un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température. L'invention est également relative à son utilisation dans une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans une composition de liant minéral pour des applications dans le domaine de la construction et plus particulièrement dans les systèmes d'isolation thermique extérieure.

D'une façon générale, dans la construction de nouveaux bâtiments, on incorpore de façon croissante, en particulier en Europe, des matériaux à base de polystyrène.

Par exemple, des éléments de revêtement en isolant comme du polystyrène tel que du polystyrène extrudé ou expansé ou du polyuréthane constituent un matériau de support pour la pose de carreaux de céramique dans un procédé de lit à faible épaisseur.

En outre, des éléments de construction en matériaux de polystyrène conviennent pour l'interruption de ponts thermiques, tels qu'ils apparaissent par exemple là où le béton ou la maçonnerie se rencontrent.

On utilise également l'application de plaques de matériaux à base de polystyrène sur des façades de bâtiments, dans le but d'isolation thermique.

Une méthode courante consiste dans le cas de l'isolation thermique à fixer sur la façade (par exemple en maçonnerie, béton, enduit minéral, etc..) le dos des plaques d'isolant en polystyrène ou un autre isolant de laine minérale au moyen d'un mortier ou d'un ciment. Sur la face avant des plaques d'isolant en polystyrène ou un autre isolant de laine minérale, on applique également un mortier en tant

qu'enduit dit de renforcement. Celui-ci sert notamment à l'inclusion de renforts en fibres (par exemple des renforts à base de fibres de verre, polyester, polypropylène), qui sont utilisés pour renforcer les propriétés mécaniques du système d'isolation thermique extérieure. Ensuite on applique habituellement sur le treillis en fibre de verre à nouveau un enduit de renforcement, pour l'inclusion totale du treillis, on égalise la surface et, après séchage, on applique un revêtement de finition, par exemple un enduit minéral ou un revêtement à base de résine synthétique, tel qu'un crépis, ou une peinture.

10 D'une façon générale, selon ce qui précède, il apparaît de façon croissante le problème de l'obtention d'une liaison adhérente permanente entre des matériaux à base d'isolants et en particulier à base de polystyrène et des matériaux de construction minéraux. En particulier, cette adhérence doit être satisfaisante même sous l'effet de l'humidité ou d'une variation importante la température.

15 L'inconvénient des matériaux de construction minéraux connus est que leur adhérence à des matériaux isolants thermiques et en particulier à des matériaux à base de polystyrène, après consolidation, n'est pas satisfaisante.

20 Il a été décrit dans le document EP 0698586 la possibilité d'utiliser un additif à base de polyether aromatiques pour améliorer l'adhérence de matériaux de construction minéraux sur des matériaux à base de polystyrène. Cependant ces composés présentent l'inconvénient notamment de ne pas améliorer suffisamment l'adhérence à l'état humide et de ne pas réduire suffisamment la reprise en eau par capillarité.

25 Un des buts de la présente invention est de fournir des matériaux de construction minéraux qui présentent, après leur consolidation, une adhérence accrue, à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à des matériaux isolants thermiques et en particulier à des matériaux à base de polystyrène.

30

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour objet un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange comme primaire d'adhérence sur un support isolant thermique et en particulier à base de polystyrène.

L'invention a également pour objet une composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition de liant minéral pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

L'invention a également pour objet un procédé pour augmenter les propriétés d'adhérence sur un support en isolant thermique et en particulier en polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, après consolidation, d'une composition de liants minéraux hydrauliques caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange à ladite composition.

L'invention a donc tout d'abord pour objet un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier du polystyrène, notamment à

l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

5 Par matériau ou support isolant thermique on entend notamment le polystyrène, le polyuréthane, les laines minérales telles que la laine de verre ou la laine de roche. Le polystyrène est préféré.

Les mono, di ou tri esters de phosphate de l'invention peuvent être en particulier des composés répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle,

R1, R2, et R3, identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène, ou
- 15 - un radical alkyl saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et de manière encore plus préférentielle de 2 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12
- 20 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles, ou
- un radical aryle, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8
- 25 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride
- 30 carboxylique, et/ou des groupes carbonyles,

étant entendu qu'au moins un des substituants R1, R2 ou R3 est différent d'un atome d'hydrogène.

5 Parmi des composés mono, di ou tri esters de phosphate de formule (I) on peut citer les composés suivants :

- le tris(2-ethylhexyl) phosphate,
  - le tris(2-butoxyethyl) phosphate,
  - le di(2-ethylhexyl) phosphate,
  - le mono(2-ethylhexyl) phosphate,
  - 10 - le tris(2-isooctyl) phosphate,
  - le tricrésylphosphate,
  - le crésyldiphénylphosphate,
  - le trixylilphosphate,
  - le triphénylphosphate,
  - 15 - le tributyl phosphate,
  - le triethyl phosphate,
  - le tri(2chloroethyl)phosphate,
- ou leur mélange.

20 Le mono, di ou tri ester de phosphate de l'agent selon l'invention peut être incorporé sous forme liquide ou sous forme de poudre solide dans une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans une composition de liant minéral.

25 Si le mono, di ou tri ester de phosphate de l'invention se présente sous forme liquide à température ambiante, comme c'est le cas des composés particuliers listés ci-dessus à l'exception du triphénylphosphate qui est solide à température ambiante, il est possible de les adsorber sur un support minéral inerte pour obtenir une poudre solide.

30 L'adsorption du mono, di ou tri ester de phosphate peut être effectuée par tout procédé classique d'adsorption de composés sur des supports minéraux

inorganiques. On peut citer notamment les procédés décrits dans les documents FR 74 27893 ou FR 74 36083.

5 Un mode de réalisation préféré pour préparer la poudre solide de mono, di ou tri esters de phosphate est un procédé comprenant une étape d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral par une quantité suffisante de mono, di ou tri esters de phosphate.

10 L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zirconie, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane. L'oxyde minéral peut être complètement ou partiellement hydroxylé ou carbonaté.

15 L'oxyde minéral doit être de grande porosité. Ceci signifie que son volume poreux total doit être d'au moins 1 ml/g et de préférence d'au moins 2 ml/g. Le volume poreux total de l'oxyde minéral est mesuré par une méthode de porosimétrie au mercure à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420.

20 La préparation de chaque échantillon se fait comme suit : l'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200°C. Les mesures sont ensuite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel fourni par le constructeur.

25 Les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact  $\theta$  égal à 140° et une tension superficielle  $\gamma$  égale à 485 Dynes/cm.

30 De préférence l'oxyde minéral a un volume poreux utile supérieur ou égal à 0,5 ml/g. Par volume utile, on entend le volume des pores dont le diamètre est inférieur à 1 micron. Ce volume est mesuré par la même méthode que le volume poreux total.

De préférence on utilise comme oxyde minéral une silice. De manière encore plus préférentielle on utilise une silice amorphe. Celle-ci peut être une silice naturelle ou une silice synthétique comme les gels de silice, les silices de combustion ou, de manière très préférée, les silices précipitées.

5

Lorsque l'oxyde de minéral est de la silice précipitée, il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société Rhodia.

10

En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperte. Cette forme permet d'optimiser la capacité d'imprégnation et la coulabilité de la poudre comme cela est décrit par exemple dans les documents EP 0966207 ou EP 0984772. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38X ou Tixosil 68 de la société Rhodia.

15

Ceci permet notamment d'obtenir une poudre de mono, di ou tri ester de phosphate qui coule bien et ne poussière pas.

20

La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 0520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui, en particulier, facilite sa dispersion dans la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans la composition de liant minéral. Il peut s'agir par exemple d'une silice Z1165 MP ou Z1115 MP de la société Rhodia.

25

La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau" correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70 % d'humidité relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6 % et de préférence inférieure à 3 %. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la demande de brevet FR 01 16881 (au nom de la société Rhodia), de silices

30

pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées par calcination ou par traitement de surface.

5 L'invention a également pour objet une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

10 Cette composition peut être sous la forme d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) ou sous la forme d'une poudre de latex redispersable. Par poudre de latex redispersable on entend poudre de latex redispersable dans l'eau.

15 Le procédé de préparation de cette composition consiste à mélanger un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange avec un polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex).

Ce mélange du mono, di ou tri ester de phosphate et du latex peut être réalisé sous forme d'un mélange de poudre solide de mono, di ou tri esters de phosphate avec une composition de poudre de latex redispersable.

20 Il est possible également d'introduire le mono, di ou tri ester de phosphate au latex au cours de la polymérisation ou en post-polymérisation. On peut ainsi obtenir le latex additivé sous forme de dispersion aqueuse.

25 On peut également effectuer un séchage de la dispersion aqueuse ainsi obtenue pour obtenir une poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri phosphate ester.

Il est possible également d'ajouter le mono, di ou tri ester de phosphate sous forme de poudre dans la tour d'atomisation du latex, c'est-à-dire au moment du séchage du latex.

30



Parmi toutes ces formes de mélanges possibles, on préfère le cas où on introduit le mono, di ou tri ester de phosphate à une dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) en post-polymérisation. On peut ensuite sécher le latex.

- 5 La quantité de mono, di ou tri ester de phosphate ajoutée au polymère filmogène insoluble dans l'eau doit être suffisante pour apporter, à la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau, de bonnes propriétés d'adhérence au polystyrène, même à l'état humide.
- 10 La quantité de mono, di ou tri ester de phosphate ajoutée au polymère filmogène insoluble dans l'eau est ainsi généralement comprise entre 0,02 et 25 % en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.
- De préférence, cette quantité est comprise entre 0,5 et 8 % en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.
- De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 1 et 5 %
- 15 en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

- Des polymères insolubles dans l'eau particulièrement adaptés sont des homo- ou copolymères qui sont sous la forme de dispersion aqueuse ou qui peuvent être transformés en dispersion aqueuse, et ensuite peuvent être mis sous forme de
- 20 poudre par séchage par atomisation.

- La taille de particules moyenne de la poudre est de préférence de 10 à 1000  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement de 20 à 700  $\mu\text{m}$ , et particulièrement de 50 à 500  $\mu\text{m}$ .
- Les polymères insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :

- 25 - les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène.
- 30 Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ou les alpha-oléfinés ayant de 6 à 20 atomes de carbone et de préférence de 8 à 14 atomes de carbone; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, comme le propionate de vinyle, le "Versatate" de vinyle (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>) et en particulier pour le néodécanoate de vinyle dénommé Veova 10, le pivalate de vinyle, le butyrate de vinyle, le 2 ethylhexylhexanoate de vinyle, ou le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique, crotonique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

On peut notamment choisir au moins 2 monomères copolymérisables de natures différentes pour obtenir un terpolymère.

On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate de vinyle/versatate de vinyle/dibutylmaléate.

On peut également ajouter aux monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène au moins un autre monomère choisi dans la liste suivante :

- l'acrylamide, les acides ou diacides carboxyliques à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, ou l'acide crotonique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et des sels de ceux-ci, de

- préférence l'acide vinylsulfonique ou l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), ou le méthallylsulfonate de sodium ;
- des monomères réticulants porteurs d'au moins deux insaturations éthyléniques tels que le diallylphtalate, le diallylmaléate, allylméthacrylate, triallylcyanurate, divinyladipate ou le diméthacrylate d'éthylène glycol ;
  - des monomères avec des fonctions silanes tels que le vinyltrimethoxy silane ou le vinyltriethoxy silane.

Ces monomères sont ajoutés en quantité comprise en général entre 0,05 et 10,0 % en poids, par rapport au poids total des monomères. Ces monomères sont ajoutés au cours de la polymérisation.

Généralement, la polymérisation des monomères est mise en oeuvre dans un procédé de polymérisation en émulsion en présence d'un émulsifiant et/ou d'un colloïde protecteur, et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

Les émulsifiants qui peuvent être utilisés sont des émulsifiants anioniques, cationiques ou non ioniques. Ils sont généralement employés à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non.

L'initiateur de polymérisation en émulsion est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, l'hydroperoxyde de tert-butyl, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en 5 quantité généralement comprise entre 0,05 et 3 % en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite, l'hydrogenosulfite, le thiosulfate de sodium, le formaldéhydesulfoxylate de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres (dextrose, 10 saccharose), l'acide ascorbique ou isoascorbique, ou les sels métalliques. La quantité de réducteur utilisé varie habituellement de 0 à 3 % en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en œuvre, est 15 généralement comprise entre 0 et 100°C, de préférence entre 30 et 90°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3 % en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan, le 2-mercaptoéthanol, 20 les dérivés allyliques tels que l'alcool allylique, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la longueur des chaînes moléculaires. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

25 On peut également utiliser, au début, pendant ou après la polymérisation, des colloïdes protecteurs.

Les colloïdes protecteurs particulièrement adaptés sont les alcools polyvinyliques et des dérivés de ceux-ci, par exemple les copolymères alcool vinylique-acétate de vinyle, les alcools polyvinyliques modifiés comprenant des fonctions réactives 30 telles que les silanols, les mercaptans, les amines, les formamides, et comprenant des co-monomères hydrophobes tels que l'éthylène, le versatate de vinyle, le 2-ethylhexylhexanoate de vinyle, les polyvinylpyrrolidones (PVP), les

polysaccharides, par exemple les amidons (amylose et amylopectine), la cellulose, les éthers de cellulose comme par exemple l'hydroxyethylcellulose, le guar, l'acide tragacantique, le dextran, les alginates et leurs dérivés carboxyméthyliques, méthyliques, hydroxyéthyliques, ou hydroxypropyliques, des protéines, par exemple la caséine, les protéines de soja, les gélatines, des polymères synthétiques, par exemple l'acide poly-(méth)acrylique, le poly(méth)acrylamide, les acides polyvinylsulfoniques, et des copolymères solubles dans l'eau de ceux-ci, les mélamine-formaldéhydesulfonates, les naphtalène-formaldéhydesulfonates, des copolymères styrène/acide maléique, et des copolymères éther vinylique-acide maléique. L'alcool polyvinylique est particulièrement préféré en tant que colloïde protecteur pour la polymérisation. Un colloïde protecteur particulier utilisé est un alcool polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 200 à 3500 et ayant un degré d'hydrolyse de 80 à 99 % molaire et de préférence de 86 à 92 %.

Les colloïdes protecteurs sont ajoutés dans des proportions comprises entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total des monomères et de préférence comprises entre 2 et 10 % en poids par rapport au poids total des monomères.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de latex additivée en mono, di ou tri esters phosphate sous forme de poudre redispersable comprend 0 à 35 % en poids, de préférence 3 à 15 % en poids, de colloïde protecteur, par rapport au poids total du polymère insoluble dans l'eau. Les colloïdes protecteurs particulièrement adaptés sont les mêmes que ceux cités ci-dessus.

Les agents anti-mottants préférés sont des silicates d'aluminium, des carbonates de calcium ou de magnésium, ou des mélanges de ceux-ci, des silices, de l'alumine hydratée, de la bentonite, du talc, ou des mélanges de dolomite et de talc, ou de calcite et de talc, du kaolin, du sulfate de baryum, de l'oxyde de titane, ou du sulfoaluminate de calcium (blanc satin).

La taille de particules des agents anti-mottant est de préférence comprise entre 0,001 et 0,5 mm.

La composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange peut comprendre en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, ou leurs sels tels que le stéarate de calcium, magnésium ou sodium, ou le laurate de sodium, des esters d'acides gras  
5 tels que ceux décrits dans le document WO 01/90023 (MBT).

On peut citer comme agents hydrofugeants particuliers les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone) comme ceux vendus sous la marque Estorob 1214 par la société Novance, le méthyl ester de  
10 l'acide érucique, l'ester métyllique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le methyl ester de l'acide oléique.

De préférence la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange comprend comme agent hydrofugeant particulièrement avantageux un ester méthylique d'acide gras  
15 en C10-C16.

Cette composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange présente notamment l'intérêt de pouvoir être utilisée telle quelle ou en association avec d'autres additifs comme  
20 primaire d'adhésion sur un support à base d'isolant thermique et en particulier sur un support à base de polystyrène.

Ainsi l'invention a également pour objet l'utilisation de la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange comme primaire d'adhésion sur un support à base d'isolant thermique et en particulier un support à base de polystyrène.  
25

Cette composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange présente en outre l'avantage de diminuer la température de transition vitreuse (Tg) et la température minimale de  
30

formation de film (TMFF) du polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) non additivé.

5 L'invention a également pour objet une composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

Les liants minéraux peuvent être des liants aériens ou des liants hydrauliques.

Par liant aérien on entend des liants à base de plâtres.

10 Les liants minéraux hydrauliques peuvent être choisis parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux. D'autres composés souvent ajoutés comme additifs au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés. On peut également citer les pouzzolanes qui réagissent avec la chaux et forment des silicates de calcium.

15 Les liants minéraux sont en général fabriqués à partir de matériaux naturels qui sont traités à très haute température pour éliminer l'eau et transformer les matériaux en composés minéraux capables de réagir avec l'eau pour produire un liant qui après séchage forme une masse compacte présentant de bonnes propriétés mécaniques.

20 Les liants minéraux peuvent être sous forme de coulis, mortiers ou bétons ; ainsi on ajoute, généralement lors du gâchage avec l'eau, des granulats fins ou plus grossiers, tels que le sable ou des cailloux.

25 Le mono, di ou tri ester de phosphate peut être ajouté directement à la composition de construction, dans une quantité pouvant être comprise entre 0,01 et 50 % en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

30 De préférence, cette quantité est comprise entre 0,05 et 20 % en poids sec de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 0,02 et 2 % en poids sec de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

- 5 Le mono, di ou tri ester de phosphate peut également être pré-mélangé dans une quantité suffisante à une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme d'une poudre de latex redispersable avant d'être ajouté à la composition de liant minéral.
- 10 La composition de liant comprend ainsi outre ledit mono, di ou tri ester de phosphate au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau.

Les quantités de mono, di ou tri ester de phosphate ou de leur mélange généralement introduites dans les compositions de polymère filmogène insoluble dans l'eau sont les mêmes que celles indiquées plus haut.

15

- La poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri ester de phosphate utilisée peut être de nature très variée.
- Il est particulièrement préféré une composition de latex sous forme de poudre redispersable comprenant :
- 20 au moins un polymère insoluble dans l'eau,  
de 0 à 35 % en poids, en particulier de 3 à 15 % en poids, par rapport au poids total du polymère, d'au moins un colloïde protecteur,  
de 0 à 30 % en poids, en particulier de 1 à 12 % en poids, par rapport au poids  
25 total du polymère, d'agent anti-mottant, et  
de 0,02 à 25 % en poids, en particulier de 0,5 à 8 % en poids, par rapport au poids total du polymère du mono, di ou tri ester de phosphate.

- La poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri esters de phosphate est préparée de préférence par séchage par pulvérisation de la dispersion aqueuse de polymère. Ce séchage peut être effectué dans des systèmes de séchage par pulvérisation conventionnels, en utilisant l'atomisation au moyen de
- 30



buses liquides simples, doubles ou multiples ou d'un disque rotatif. La température de sortie du produit choisie est généralement dans l'intervalle de 50 à 100 °C, de préférence de 60 à 90 °C, suivant le système, la température de transition vitreuse du latex, et le degré de séchage souhaités.

- 5 Afin d'augmenter la stabilité de conservation et l'aptitude à l'écoulement de la poudre de latex redispersable, il est préférable d'introduire un agent anti-mottant dans la tour d'atomisation conjointement avec la dispersion aqueuse de polymère, ce qui résulte en un dépôt préférable de l'agent anti-mottant sur les particules de la dispersion.

10

La composition de liants minéraux ainsi obtenue présente après consolidation de bonnes propriétés d'adhérence sur des isolants thermiques et en particulier sur le polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température.

15

Elle présente également de bonnes propriétés d'hydrofugation et une diminution de la reprise en eau par capillarité.

20

En dehors des constituants minéraux, les compositions de liant minéral peuvent également comprendre des additifs organiques, par exemple des hydrocolloïdes tels que des éthers de cellulose ou des guar, des plastifiants, des agents hydrofugeants tels que ceux mentionnés précédemment dans les compositions de polymère filmogène insoluble dans l'eau, des fibres minérales ou organiques telles que des fibres de type polypropylène, polyéthylène, polyamide, cellulose, alcool polyvinylique réticulé ou leur mélange.

25

La composition de liant minéral peut également comprendre des colorants minéraux ou organiques. C'est le cas en particulier lorsque cette composition de liant minéral est utilisée comme couche de finition.

30

La composition de liant minéral peut également comprendre tout additif habituellement utilisé dans les compositions de liants minéraux.

5 La composition selon l'invention, notamment la composition de liant minéral selon l'invention, peut aussi comprendre une silicone, de préférence choisie parmi les polyorganosiloxanes, en particulier les polyorganosiloxanes liquides à température ambiante. Cette silicone peut être introduite en post-polymérisation, ou sous forme de poudre.

10 L'invention a également pour objet un procédé pour augmenter les propriétés d'adhérence sur un isolant thermique et en particulier sur du polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, après consolidation, d'une composition de liants minéraux, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange à ladite composition.

15 La présente invention a également pour objet l'utilisation de cette composition de liant minéral pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

20 Les matériaux support peuvent être composés de béton, de briques, de béton cellulaire, de béton aggloméré (parpaing), de fibrociment, de maçonnerie ou d'enduit mural.

D'autres avantages des compositions ou procédés de l'invention sont indiqués dans les exemples ci-dessus qui sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

25 Les proportions et pourcentages indiqués dans les exemples sont en poids sauf indication contraire.

Les granulométries (d50) sont mesurées au moyen d'un granulomètre à diffraction laser Coulter LS 230.

30

## **Exemples**

### **Description des tests**

#### 5     **1- Test d'adhérence sur polystyrène**

Le mortier est étalé sur l'isolant avec une épaisseur de 3 mm un quart d'heure après gachage. Après séchage du mortier pendant 28 jours (à  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  et  $(50 \pm 5) \% \text{ HR}$  (humidité relative)), huit cercles de 50 mm de diamètre sont découpés à l'aide d'une carotteuse dans le mortier jusqu'à l'isolant. Des pastilles métalliques rondes de taille appropriée sont fixées sur ces zones au moyen d'une colle araldite.

L'essai d'arrachement est effectué dans les conditions suivantes

- sans conditionnement supplémentaire (à l'état sec),
- 15     - après immersion du mortier dans l'eau pendant 2 jours et séchage pendant 2 heures (à  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  et  $(50 \pm 5) \% \text{ HR}$ ).

La valeur d'arrachement moyenne est basée sur les résultats de huit essais. Les valeurs individuelles et moyennes sont enregistrées et les résultats exprimés en MPa.

20

#### **2- Test de reprise d'eau par capillarité sur pierre**

Trois carreaux de grès sont préparés pour chaque formulation.

25     L'enduit (épaisseur 3 mm) est appliqué à l'aide d'une taloche sur une face du carreau de grès. Le carreau de grès ainsi préparé est conditionné pendant 28 jours (à  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  et  $(50 \pm 5) \% \text{ HR}$ ). Les faces latérales du carreau de grès sont étanchées vis à vis de l'eau de façon à assurer que seule la face revêtue de la couche de l'enduit soit soumise à la reprise d'eau pendant la durée de l'essai.

30     La face recouverte par l'enduit du carreau de grès est mise en contact avec une éponge (un filtre papier est au préalable déposé entre le carreau de grès et l'éponge) placée dans un bac contenant de l'eau.

Les carreaux de grès sont pesés avant immersion (poids de référence) puis après 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 6 heures, 24 heures. Avant la deuxième pesée et les suivantes, la surface des carreaux de grès est essuyée à l'aide d'un papier absorbant.

- 5 Le calcul vise à déterminer la reprise d'eau moyenne par mètre carré au cours du temps.

**Exemple 1 - Réalisation d'une émulsion de latex additivée à partir d'un copolymère acétate de vinyle/néodécanoate de vinyle (commercialisé sous la marque Veova 10 par la société Resolution) et de tris (2-butoxyethyl) phosphate**

On utilise, comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle de composition 50 % d'acétate de vinyle et 50 % de versatate de vinyle (Veova 10) en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique avec un taux d'hydrolyse d'environ 88 % comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

Les caractéristiques de ce latex :

20	Extrait sec :	50,73 %
	pH :	4,7
	TMFF :	7,6°C
	Tg :	16°C
	Viscosité Brookfield à 50 tr/min :	2420 mPa.s
25	Granulométrie : d50 :	2 µm

Additif : Amgard TBEP (Rhodia) = tris (2-butoxyethyl) phosphate (CAS=78-51-3)

Forme physique : liquide

**Préparation du latex faisant l'objet de l'invention**

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation type ancre, on introduit 801,7 grammes de latex témoin. On chauffe ce latex à température comprise entre 60 et 70°C et on coule 16,3 grammes d'Amgard TBEP sur une durée d'environ 20 minutes. Après la fin de l'addition de l'Amgard TBEP, on maintient encore en température pendant 20 à 30 minutes, puis on refroidit le mélange à température ambiante.

Ce latex peut ensuite être formulé tel que ou être atomisé en présence d'agent antimottant (par exemple du kaolin ou de la silice) pour l'obtention d'une poudre redispersable dans l'eau.

**Caractéristiques du latex faisant l'objet de l'invention**

	Taux d'Amgard TBEP/ latex sec :	4 %
15	Extrait sec :	51,91 %
	pH :	4,7
	TMFF :	0°C
	Tg :	7°C
	Viscosité Brookfield à 50 tr/min :	2068 mPa.s
20	Granulométrie : d50 :	2 µm

**Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le collage et l'enduit de base de polystyrène**

25	• Ciment gris CPA CEMI 42,5 :	600g
	• Sable HN38 (0,4-4 mm) :	1296g
	• Ether cellulosique Culminal 9101 :	1g
	• Ether cellulosique Culminal 9104 :	3g
	• Chaux :	40g
30	• Emulsion de latex additivée Amgard TBEP :	115,6g

Rapport eau/poudre = 0,22

- Ciment gris CPA CEMI 42,5 : 600g
- Sable HN38 (0,4-4 mm) : 1296g
- Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g
- Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g
- Chaux : 40g
- Emulsion de latex témoin : 118,3g

Rapport eau/poudre = 0,22

#### Propriétés physico-chimiques des émulsions témoin et additivée

Référence	Viscosité	Tg	TMMF
Latex témoin	2436 mPa.s	16°C	7,6°C
Latex témoin additivé avec Amgard TBEP (4 %)	2068 mPa.s	7°C	0°C

Tableau 1

L'addition de l'ester de phosphate se traduit par un effet plastifiant sur le polymère, avec pour conséquence une chute important de sa Tg (température de transition vitreuse) et de sa TMFF (température minimale de formation du film).

#### **Test d'adhérence sur polystyrène du latex témoin additivé**

Les résultats du test d'adhérence sur polystyrène du latex témoin additivé en Amgard TBEP sont présentés dans le tableau 2.

Référence	Adhésion 28 jours (N/mm <sup>2</sup> )	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau (N/mm <sup>2</sup> )
Emulsion témoin	0,012	0,045
Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP	0,012	0,063

Tableau 2

5 Le mortier contenant le latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP présente une adhérence sur polystyrène (0,065 N/mm<sup>2</sup>) après immersion dans l'eau pendant 2 jours et séchage pendant 2 heures (à 23°C ± 2°C) supérieure au mortier contenant le latex témoin non additivé (0,045 N/mm<sup>2</sup>).

#### Test de reprise en eau par capillarité sur pierre du latex témoin additivé

10 Les résultats du test de reprise en eau par capillarité sur pierre du latex témoin additivé en Amgard TBEP sont présentés dans le tableau 3.

Temps h <sup>1/2</sup>	Emulsion témoin	Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP
	Absorption d'eau (kg/m <sup>2</sup> )	Absorption d'eau (kg/m <sup>2</sup> )
0,7	0,31	0,54
1	0,43	0,73
1,41	0,87	1,18
2	5,41	2,46
2,45	9,95	3,52
4,9	18,05	10,37

Tableau 3

15 La quantité d'eau absorbée par capillarité mesurée après 24 heures est inférieure dans le cas où le mortier contient le latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP (7,1 kg/m<sup>2</sup>) par rapport au mortier contenant le latex témoin (18,3 kg/m<sup>2</sup>).

**Exemple 2**

Amgard TOF = tris (2-éthylhexyl) phosphate (CAS 1806-54-8) commercialisé par la société Rhodia.

5 Amgard TBEP= tris (2-butoxyethyl) phosphate (CAS 78-51-3) commercialisé par la société Rhodia.

Forme physique : liquide

**Préparation des poudres de latex faisant l'objet de l'invention**

10 On utilise comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle de composition 50 % d'acétate de vinyle et 50 % de versatate de vinyle (Veova 10) en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique avec un taux d'hydrolyse d'environ 88 % comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

15 Les caractéristiques de ce latex sont :

Extrait sec : 50,0%

pH : 4,8

TMFF : 7,5°C

20 Tg : 15,5°C

Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 3000 mPa.s

Granulométrie : d50 : 1.9 µm

25 Dans un réacteur de 25 litres muni d'une agitation type ancre, on introduit 11 kg de latex témoin. On chauffe ce latex à température comprise entre 60 et 70°C et on coule 220 grammes d'Amgard TBEP ou d'Amgard TOF sur une durée d'environ 20 minutes. Après la fin de l'addition de l'Amgard, on maintient encore en température pendant 20 à 30 minutes puis on refroidit le mélange à température ambiante.

30 Le séchage de la suspension a été élaborée par un procédé d'atomisation de type Niro. La température de l'air d'attaque est comprise entre 110 et 160°C, de préférence ici entre 120 et 150°C, la température de sortie est comprise entre 50



et 90°C, de préférence ici entre 60 et 80°C. La pulvérisation de la suspension de polymère se fait en présence de charges minérale ou organique qui améliorent la coulabilité du produit et empêchent le mottage. Ces charges peuvent être par exemple des carbonates, des silicates, de la silice, des sels doubles (talc, kaolin) ou des mélanges de ces différentes charges. Les teneurs de ces charges minérales varient de 2 à 20 % et de préférence ici entre 5 et 15 %.

#### **Caractéristiques des poudres latex faisant l'objet de l'invention**

##### **Poudre témoin :**

10 % humidité résiduelle : 1 %  
Taux moyen d'agent minéral : 9,6 %  
Granulométrie moyenne d50 : 74 µm

##### **Exemple poudre de latex additivée Amgard TBEP**

Taux d'Amgard /latex sec : 4 %  
15 - Caractéristiques du latex :  
Extrait sec : 50,8 %  
pH : 4,8  
TMFF : 0°C  
Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 3024 mPa.s  
20 Granulométrie : d50 : 1,9 µm  
- Caractéristiques de la poudre :  
% humidité résiduelle : 1,2 %  
Taux moyen d'agent minéral : 12 %  
Granulométrie moyenne d50 : 79 µm

##### **Exemple poudre de latex additivée Amgard TOF**

Taux d'Amgard/latex sec : 4 %  
- Caractéristiques du latex :  
Extrait sec : 51,1 %  
pH : 4,8  
30 TMFF 0°C

Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 2968 mPa.s

Granulométrie : d50 : 1,9  $\mu\text{m}$

- Caractéristiques de la poudre :

% humidité résiduelle : 0,83 %

5 Taux moyen d'agent minéral : 13 %

Granulométrie moyenne d50 : 62  $\mu\text{m}$

**Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage  
et l'enduit de base sur polystyrène**

10

Ciment gris 42,5 R: 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g

Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

15

Chaux : 40g

Poudre de latex : 60g

Rapport eau/ poudre = 0,22

**Résultats**

***Adhérence sur polystyrène***

20

Tableau 4

Référence	Adhésion 28 jours (N/mm <sup>2</sup> )	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau (N/mm <sup>2</sup> )
Poudre témoin	0,09	0,015
Poudre témoin additivée avec Amgard TBEP	0,128	0,035
Poudre témoin additivée avec Amgard TOF	0,108	0,029

L'adhésion, mesurée après 28 jours et après cure dans l'eau est supérieure dans le cas des mortiers contenant les poudres témoins additivées avec l'Amgard TBEP et l'Amgard TOF par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

5 **Reprise d'eau par capillarité sur pierre**

Temps $h^{1/2}$	Poudre témoin	Poudre témoin additivée avec Amgard TBEP	Poudre témoin additivée avec Amgard TOF
	Absorption d'eau (kg/m <sup>2</sup> )	Absorption d'eau (kg/m <sup>2</sup> )	Absorption d'eau (kg/m <sup>2</sup> )
0,7	1,19	0,88	0,26
1	2,31	1,59	0,42
1,41	4,04	2,93	0,80
2	9,62	5,78	1,26
2,45	13,02	8,04	1,66
4,9	16,45	14,22	8,17

Tableau 5

10 Les quantités d'eau absorbées sont inférieures dans le cas des mortiers contenant les poudres témoins additivées avec l'Amgard TBEP et l'Amgard TOF par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

**Exemple 3 (Emulsion de Terpo + additifs)**

15 Estorob 1214 : ester méthylique d'acide en C10-C16 (CAS=66762-40-7) commercialisé par la société Novance

Montasolve CLP : crésol propoxylé à environ 6 motifs d'oxyde de propylène (CAS=9064-13-5) commercialisé par la société Seppic

**Préparation du latex faisant l'objet de l'invention**

On utilise comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle et dibutyl maléate de composition 50 % d'acétate de vinyle, 50 % de versatate de vinyle (Veova 10) et 25 % de dibutyl maléate en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse d'environ 88 % comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

Les caractéristiques de ce latex sont :

Extrait sec : 50,73 %  
pH : 4,7  
TMFF : 5°C  
Tg : 16°C  
Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 2420 mPa.s  
Granulométrie : d50 : 2 µm

**Caractéristiques du latex faisant l'objet de l'invention****Exemple latex témoin terpo**

Extrait sec : 50,73 %  
pH : 4,7  
TMFF : 5°C  
Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 2420 mPa.s  
Granulométrie : d50 : 2 µm

**Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP**

Taux d'Amgard/latex sec : 4 %  
Extrait sec : 52,0 %  
pH : 4,8

TMFF : 0°C

Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 1320 mPa.s

Granulométrie : d50 : 2 µm

5

**Exemple comparatif : latex témoin additivé avec le crésol propoxylé (Montasolve CLP)**

Taux Crésol propoxylé/latex sec : 4 %

Extrait sec : 51,9 %

10

pH : 4,8

TMFF : 0°C

Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 1390 mPa.s

Granulométrie : d50 : 2 µm

15

**Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214**

Estorob 1214 : CAS=66762-40-7 commercialisé par la société Novance

Taux d'Amgard/latex sec : 2 %

20

Taux Estorob 1214 : 2 %

Extrait sec : 51,9 %

pH : 4,8

TMFF : 0°C

Viscosité Brookfield à 50 tr/min : 1216 mPa.s

25

Granulométrie : d50 : 2 µm

**Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage et l'enduit de base sur polystyrène**

30

**Exemple latex témoin**

- 5 Ciment gris 42,5 R : 600g  
Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7g  
Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g  
Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g  
Chaux : 40g  
Emulsion de latex témoin: 118,3g  
Rapport eau/poudre = 0,22

10 **Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP**

- 15 Ciment gris 42,5 R: 600g  
Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7g  
Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g  
Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g  
Chaux : 40g  
Emulsion de latex additivée Amgard: 116,3g  
Rapport eau/ poudre = 0,22

20 **Exemple comparatif : latex témoin additivé avec le crésol propoxylé (Montasolve CLP)**

- 25 Ciment gris 42,5 R: 600g  
Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7g  
Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g  
Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g  
Chaux : 40g  
Emulsion de latex additivée crésol propoxylé : 116,3g  
Rapport eau/ poudre = 0,22

30 **Exemple latex témoin additivé Amgard TBEP et Estorob 1214**

- Ciment gris 42,5 R : 600g  
Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7g  
Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

Chaux : 40g

Emulsion de latex additivée Amgard TBEP et Estorob 1214: 116g

Rapport eau/ poudre = 0,22

## 5 Résultats

### Adhérence sur polystyrène

Référence	Adhésion 28 jours (N/mm <sup>2</sup> )	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau (N/mm <sup>2</sup> )
<b>Emulsion témoin</b>	0,061	0,006
Emulsion témoin additivée avec le crésol propoxylé (Montasolve CLP), exemple comparatif	0,104	0,027
<b>Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP</b>	0,132	0,052
<b>Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214</b>	0,113	0,034

Tableau 6

10 L'adhésion sur polystyrène mesurée après 28 jours et cure dans l'eau dans le cas des mortiers contenant l'émulsion témoin et l'émulsion témoin additivée avec le crésol propoxylé est inférieure à celle mesurée dans le cas des mortiers contenant l'émulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP et le mélange Amgard TBEP et Estorob 1214.

15

**Reprise d'eau par capillarité sur pierre**

<b>Temps h<sup>1/2</sup></b>	<b><u>Emulsion témoin</u></b>  <b>Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Emulsion témoin additivée avec le Crésol propoxylé</b>  <b>Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP</b>  <b>Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b><u>Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214</u></b>  <b>Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>
0,7	1,92	0,40	0,58	0,15
1	3,44	0,55	0,76	0,21
1,41	6,56	1,17	1,32	0,29
2	11,71	3,89	2,92	0,42
2,45	14,60	7,08	4,57	0,58
4,9	16,78	15,47	12,70	2,46

Tableau 7

- 5 Les quantités d'eau absorbées sont inférieures dans le cas du mortier contenant l'émulsion témoin additivée avec le mélange Amgard TBEP et Estorob 1214.

**Exemple 4 (mélange poudre témoin/ DEHPA)**

- 10 DEHPA : acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(CAS=298-07-7) commercialisé par la société Rhodia

**Préparation du mélange**

Le DEHPA (0,5 % en poids / poudre de latex) est au préalable pré-mélangé avec la poudre de latex avant introduction dans le mélange contenant les différentes charges.



**Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage et l'enduit de base sur polystyrène**

	Ciment gris 42,5 R: 600g
	Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,4g
5	Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g
	Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g
	Chaux : 40g
	Poudre de latex : 60g
	DEHPA : 0,3g
10	Rapport eau/ poudre = 0,22

**Résultats**

**Adhérence sur polystyrène**

Référence	Adhésion 28 jours (N/mm <sup>2</sup> )	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau (N/mm <sup>2</sup> )
Poudre témoin	0,127	0,014
Poudre témoin mélangée avec le DEHPA	0,143	0,041

Tableau 8

15

L'adhésion sur polystyrène mesurée après 28 jours et après cure dans l'eau est supérieure dans le cas du mortier contenant la poudre témoin mélangée avec le DEHPA par rapport à la poudre témoin non additivée.

20

**Reprise d'eau par capillarité sur pierre**

<b>Temps <math>h^{1/2}</math></b>	<b>Poudre témoin Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Poudre témoin mélangée avec le DEHPA Absorption d'eau (kg/m<sup>2</sup>)</b>
0,7	5,35	1,71
1	7,52	2,81
1,41	12,31	7,14
2	17,78	10,92
2,45	18,03	13,95
4,9	18,44	17,61

Tableau 9

- 5 La quantité d'eau absorbée est inférieure dans le cas du mortier contenant la poudre témoin mélangée avec le DEHPA par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

## REVENDICATIONS

5 1. Agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique, en particulier sur une surface de polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

10 2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mono, di ou tri ester de phosphate est un composé de formule (I) suivante :



dans laquelle,

R1, R2, et R3, identiques ou différents représentent :

- 15 - un atome d'hydrogène, ou
- un radical alkyl saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et de manière encore plus préférentielle de 2 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12
- 20 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles, ou
- 25 - un radical aryle, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides,
- 30 des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles,

étant entendu qu'au moins un des substituants R1, R2 ou R3 est différent d'un atome d'hydrogène.

3. Agent selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mono, di ou tri esters de phosphate de formule (I) est choisi parmi :

- le tris(2-ethylhexyl) phosphate,
  - le tris(2-butoxyethyl) phosphate,
  - le di(2-ethylhexyl) phosphate,
  - le mono(2-ethylhexyl) phosphate,
  - 10 - le tris(2-isooctyl) phosphate,
  - le tricrésylphosphate,
  - le crésyldiphénylphosphate,
  - le trixylilphosphate,
  - le triphénylphosphate,
  - 15 - le tributyl phosphate,
  - le triethyl phosphate,
  - le tri(2chloroethyl)phosphate,
- ou leur mélange.

20 4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mono, di ou tri ester de phosphate est adsorbé sur un support minéral inerte.

5. Agent selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support minéral inerte est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, 25 le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane.

6. Agent selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le support minéral inerte est de la silice.

30

7. Composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la composition est sous la forme d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex).

5

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la composition est sous la forme d'une poudre de latex redispersable.

10

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,02 et 25 % en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

15

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,5 et 8 % en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

20

12. Composition selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 1 et 5 % en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

25

13. Composition selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;

- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;

30

- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène, ces monomères pouvant être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que lesdits monomères sont copolymérisés avec d'autres monomères à insaturation éthyléniques choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ou les alpha-oléfinés ayant de 6 à 20 atomes de carbone et de préférence de 8 à 14 atomes de carbone; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, comme le propionate de vinyle, le "Versatate" de vinyle et en particulier pour le néodécanoate de vinyle dénommé Veova 10, le pivalate de vinyle, le butyrate de vinyle, le 2 ethylhexylhexanoate de vinyle, ou le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les dioléfines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique, crotonique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'on ajoute aux monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène au moins un autre monomère choisi dans la liste suivante :
- l'acrylamide, les acides ou diacides carboxyliques à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acide crotonique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et des sels de ceux-ci, de préférence l'acide vinylsulfonique ou l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), ou le méthallylsulfonate de sodium ;
  - des monomères réticulants porteurs d'au moins deux insaturations éthyléniques tels que le diallylphtalate, le diallylmaléate, l'allylméthacrylate, le triallyl cyanurate, le divinyladipate ou le diméthacrylate d'éthylène glycol ;
  - des monomères avec des fonctions silanes tels que le vinyltriméthoxy silane ou le vinyltriéthoxy silane.

16. Composition selon l'une des revendications 7 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, des sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, magnésium ou sodium, le laurate de sodium, des esters d'acides gras tels que les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16, le méthyl ester de l'acide érucique, l'ester méthylique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le méthyl ester de l'acide oléique.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'agent hydrofugeant est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras en C10-C16.
18. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 7 à 17. comme primaire d'adhésion sur un support à base d'un isolant thermique et en particulier un support à base de polystyrène.
19. Composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate tel que défini dans l'une des revendications 1 à 6.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le liant minéral est un liant aérien choisi parmi les plâtres.
21. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le liant minéral est un liant hydraulique choisi parmi les ciments, notamment de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les pouzzolanes.
22. Composition selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,01 et 50 % en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,05 et 20 % en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.
- 5 24. Composition selon l'une des revendications 22 et 23, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,02 et 2 % en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.
- 10 25. Composition selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère filmogène insoluble dans l'eau.
- 15 26. Composition selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, des sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, magnésium ou sodium, le laurate de sodium, des esters d'acides gras tels que les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16, le méthyl ester de l'acide érucique, l'ester méthylique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le methyl ester de l'acide oléique.
- 20 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'agent hydrofugeant est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras en C10-C16.
- 25 28. Procédé de préparation d'une composition de liant minéral selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que le mono, di ou tri ester de phosphate est pré-mélangé à une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme d'une poudre de latex redispersable.
- 30 29. Procédé pour augmenter après consolidation les propriétés d'adhérence à une surface d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène, notamment à l'état



humide, d'une composition de liants minéraux, caractérisé en ce qu'on ajoute au moins un mono, di ou tri ester de phosphate à ladite composition.

5 30. Utilisation de la composition de liant minéral selon l'une des revendications 19 à 27 pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

10 31. Utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le matériau support est composé de béton, de briques, de béton cellulaire, de béton aggloméré (parpaing), de fibrociment, de maçonnerie ou d'enduit mural.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C09J5/02 C08J9/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08J C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 822 276 A (PHYLLIS HOLMAN LARSEN; GEORGE GEATTY GROOME) 21 October 1959 (1959-10-21)	1-3, 7-11, 13, 19, 21-23 20, 25, 28
Y	claims 1-11	
Y	US 4 473 406 A (BRADLEY ET AL) 25 September 1984 (1984-09-25) examples	20, 25, 28
A	US 4 592 929 A (BENJAMIN TERRELL A ET AL) 3 June 1986 (1986-06-03) column 7, lines 12-16 claims 1-8	1-31
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

23/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003082

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198025 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1980-44384C XP002292417 &amp; JP 55 063255 A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD) 13 May 1980 (1980-05-13) abstract</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 822276	A	21-10-1959	NONE
US 4473406	A	25-09-1984	CA 1198745 A1 31-12-1985 MX 160114 A 30-11-1989 AU 554744 B2 04-09-1986 AU 1589983 A 05-01-1984 BR 8303261 A 07-02-1984 DE 3361553 D1 30-01-1986 EP 0097513 A1 04-01-1984 ES 8503633 A1 16-06-1985 IE 55483 B1 26-09-1990 JP 59045949 A 15-03-1984 PT 76898 A ,B 01-07-1983 ZA 8304494 A 27-02-1985
US 4592929	A	03-06-1986	US 4610895 A 09-09-1986
JP 55063255	A	13-05-1980	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003082

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C09J5/02 C08J9/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C08J C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 822 276 A (PHYLLIS HOLMAN LARSEN; GEORGE GEATTY GROOME) 21 octobre 1959 (1959-10-21)	1-3, 7-11, 13, 19, 21-23
Y	revendications 1-11	20, 25, 28
Y	US 4 473 406 A (BRADLEY ET AL) 25 septembre 1984 (1984-09-25) exemples	20, 25, 28
A	US 4 592 929 A (BENJAMIN TERRELL A ET AL) 3 juin 1986 (1986-06-03) colonne 7, ligne 12-16 revendications 1-8	1-31
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003082

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198025  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A21, AN 1980-44384C  XP002292417  &amp; JP 55 063255 A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD) 13 mai 1980 (1980-05-13)  abrégé</p> <p>-----</p>	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003082

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 822276	A	21-10-1959	AUCUN	
US 4473406	A	25-09-1984	CA 1198745 A1	31-12-1985
			MX 160114 A	30-11-1989
			AU 554744 B2	04-09-1986
			AU 1589983 A	05-01-1984
			BR 8303261 A	07-02-1984
			DE 3361553 D1	30-01-1986
			EP 0097513 A1	04-01-1984
			ES 8503633 A1	16-06-1985
			IE 55483 B1	26-09-1990
			JP 59045949 A	15-03-1984
			PT 76898 A ,B	01-07-1983
			ZA 8304494 A	27-02-1985
US 4592929	A	03-06-1986	US 4610895 A	09-09-1986
JP 55063255	A	13-05-1980	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**